

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-268313
 (43)Date of publication of application : 24.09.1992

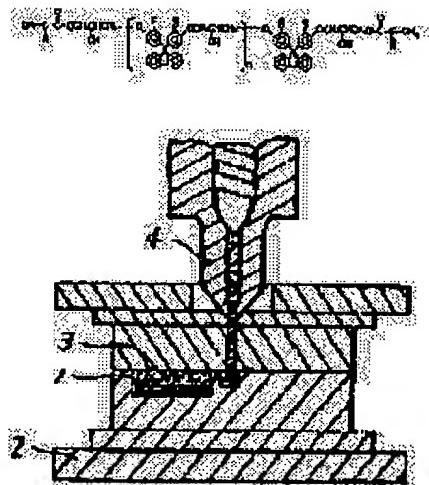
(51)Int.Cl. C08F299/02
 B29C 45/14
 B32B 7/04
 B32B 27/08
 C08F299/02
 // B32B 27/30

(21)Application number : 03-048675 (71)Applicant : NIPPON STEEL CHEM CO LTD
 NIPPON STEEL CORP
 (22)Date of filing : 22.02.1991 (72)Inventor : KATO HARUNOBU
 WATABE KAZUHIRO
 TERAMOTO TAKEO

(54) PRODUCTION OF SYNTHETIC RESIN MOLDING EXCELLENT IN MAR RESISTANCE**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a molding having high surface hardness and excellent mar resistance and adhesion between a surface protective film and a substrate by injecting a thermoplastic resin into a mold to which a film or sheet comprising an acrylic composition has been applied to integrate the resin with the film or sheet.

CONSTITUTION: A cured film or sheet 1 made from an acrylic composition containing 10–60wt.%, based on the entire acrylic compound, epoxy acrylate resin of the formula (wherein R is H or lower alkyl; R' is H or CH₃; and n is 0–20) is applied to the cavity of a mold 2, and a thermoplastic resin 3 (e.g. polycarbonate) is injected into the cavity of the mold 2 from an injection machine through a nozzle 4 to integrate the cured film 1 with the polycarbonate 3 or the like. A molding having high surface hardness, markedly excellent mar resistance, improved weathering resistance and excellent adhesion between the protection film and the substrate can be obtained.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-268313

(43)公開日 平成4年(1992)9月24日

(51)Int.Cl. ⁹	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 F 299/02	M R V	7442-4 J		
B 29 C 45/14		7344-4 F		
B 32 B 7/04		7188-4 F		
27/08		7258-4 F		
C 08 F 299/02	M R P	7442-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁) 最終頁に続く

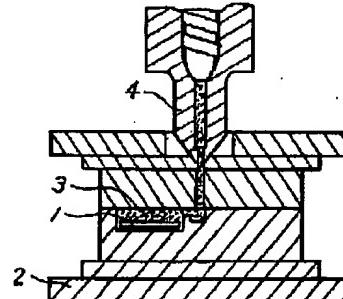
(21)出願番号	特願平3-48675	(71)出願人	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号
(22)出願日	平成3年(1991)2月22日	(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
(72)発明者	加藤 治信 神奈川県横浜市栄区上郷町2112-30	(72)発明者	渡部 和弘 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社第1技術研究所内
(74)代理人	弁理士 椎名 雄 (外1名)		
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐擦傷性に優れた合成樹脂成形品の製造方法

(57)【要約】

【目的】 射出成形金型を使用してポリカーボネート等表面の耐擦傷性、硬度、耐候性を向上させ、さらに表面保護膜と基材との密着性に優れた複合化熱可塑性樹脂成形品の製造にある。

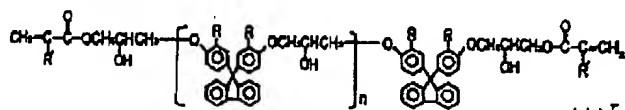
【構成】 アクリル組成物フィルム或いはシート1を予め金型2に接着した後、熱可塑性樹脂3を金型2内に射出して、熱可塑性樹脂3を該フィルム或いはシート1と一体化するか、或るいは、アクリル組成物によりハードコート処理した熱可塑性樹脂フィルム或いはシートを予め金型2に接着した後、別に熱可塑性樹脂を金型2内に射出して、熱可塑性樹脂3を該ハードコート処理した熱可塑性樹脂フィルム或いはシートと一体化すること。



【特許請求の範囲】

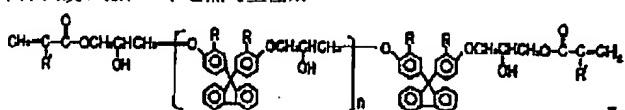
【請求項1】 射出成形金型に接着して一体成形する方法において、式Iの構造を有するエポキシアクレレート樹脂（但し、RはH又は低級アルキル基を示し、R'はH又はCH₃を示す。n=0~20の整数である。）をアクリル化合物全体の10~60重量%含有するアクリル組成物からなる硬化フィルム或いはシートを予め金型に接着した後、熱可塑性樹脂を金型内に射出して、熱可塑性樹脂を該硬化フィルム或いはシートと一体化することを特徴とする耐擦傷性に優れた合成樹脂成形品の製造方法。

【化1】



【請求項2】 射出成形金型に接着して一体成形する方法において、式Iの構造を有するエポキシアクレレート樹脂（但し、RはH又は低級アルキル基を示し、R'はH又はCH₃を示す。n=0~20の整数である。）をアクリル化合物全体の10~60重量%含有するアクリル組成物からなる硬化フィルム或いはシートを熱可塑性樹脂のフィルム或いはシート上に形成したものと予め金型に接着した後、別に熱可塑性樹脂を金型内に射出して、両者を一体化することを特徴とする耐擦傷性に優れた合成樹脂成形品の製造方法。

【化2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は熱可塑性樹脂成形品の表面に優れた耐擦傷性を賦与する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、表層と内層とを異種の熱可塑性樹脂により、剛性、表面硬さ、耐熱性、並びに、耐衝撃性を改善するための積層成形品などが知られている。例えば、特公平1-22151号公報の如き、表層を2軸配向したポリメチルメタクリレート、内層をポリカーボネートとし、両者を一体接着した積層成形品で、現在例えば、合成樹脂製の車両グレージング材として、ポリメチルメタクリレート及びポリカーボネートのシートが一般に使用されている。しかし、ポリメチルメタクリレートは剛性、表面硬さ、耐候性に優れているが、耐衝撃性と耐熱性が低い。ポリカーボネートは耐衝撃性と耐燃性に優れているが、剛性、表面硬さが低い。ポリメチルメタクリレートを2軸配向させると耐衝撃性が向上するが、耐候性及び硬さは変わらない。従って両者の特性を生かして、表層を2軸配向したポリメチルメタクリレートにすることにより、剛性、表面硬さ、耐候性を出し、内層をポリカーボネートにすることにより耐衝撃性と耐熱性を出している。しかしこの製品を実際に製造する場合には、ポリメチルメタクリレートの単独重合体で、重量平均分子量が100万以上の超高分子量体の2軸配向成形であるため、加熱した時の溶融粘度は非常に大きく、一般には押出成形さえも成形出来ず、圧延成形によらなければならぬ問題点がある。

【0003】一方、ポリカーボネート成形品の表面特性

*ル組成物からなる硬化フィルム或いはシートを予め金型に接着した後、熱可塑性樹脂を金型内に射出して、熱可塑性樹脂を該硬化フィルム或いはシートと一体化することを特徴とする耐擦傷性に優れた合成樹脂成形品の製造方法。

【化1】

※樹脂のフィルム或いはシート上に形成したものと予め金型に接着した後、別に熱可塑性樹脂を金型内に射出して、両者を一体化することを特徴とする耐擦傷性に優れた合成樹脂成形品の製造方法。

【化2】

を改善するために、成形品の表面に塗料を塗布し、保護皮膜を形成する試みも、従来から種々提案されている。

例えば、熱硬化性のメラミン樹脂塗料を塗布して熱硬化によって保護膜を形成する方法等がある。しかしながら、これらの加熱硬化によって保護膜を形成する方法では、硬化にあたって高温かつ長時間という厳しい条件での成形品の処理を必要とし、この処理によってポリカーボネート成形品がその本来の優れた機械的性質を損なう危険が大きくなる。更には、ポリカーボネート基材と保護膜との密着性や保護膜自体の耐久性にも問題が生じる。又、成形技術について射出成形の1つとして、あらかじめ片面にハードコートまたは、印刷を施したフィルムを所望の形状に打ち抜き、これを射出成形金型に接着して、コア材を成形し、一体化する方法も報じられている。しかしこの技術も一般論の域を出ないものであって、具体的な製品に対する解決をしたものでない。すなわち、ある一定の製品に対する具体的手段を提案しているものでない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記従来技術の欠点を改善し、射出成形金型を使用してポリカーボネート表面の耐擦傷性、硬度、耐候性を向上させ、さらに表面保護膜と基材との密着性に優れた複合化ポリカーボネート成形品の製造方法を提供しようとするものである。

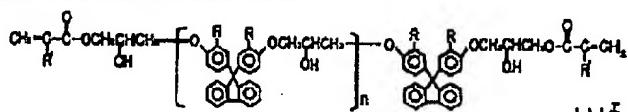
【0005】

【課題を解決するための手段】上述した問題点を解決し、その目的を達成するために、本発明の要旨とするとこには、（1）射出成形金型に接着して一体成形する方法において、式Iの構造を有するエポキシアクレレート

樹脂（但し、RはH又は低級アルキル基を示し、R'はH又はCH₃を示す。n=0~20の整数である。）をアクリル化合物全体の10~60重量%含有するアクリル組成物からなる硬化フィルム或いはシートを予め金型に接着した後、熱可塑性樹脂を金型内に射出して、熱可

*塑性樹脂を該硬化フィルム或いはシートと一体化することを特徴とする耐擦傷性に優れた合成樹脂成形品の製造方法。

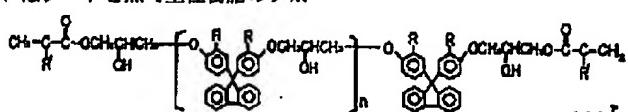
【化3】



(2) 射出成形金型に接着して一体成形する方法において、式Iの構造を有するエポキシアクリレート樹脂（但し、RはH又は低級アルキル基を示し、R'はH又はCH₃を示す。n=0~20の整数である。）をアクリル化合物全体の10~60重量%含有するアクリル組成物からなる硬化フィルム或いはシートを熱可塑性樹脂のフ

10※イム或いはシート上に形成したものをおも金型に接着した後、別に熱可塑性樹脂を金型内に射出して、両者を一体化することを特徴とする耐擦傷性に優れた合成樹脂成形品の製造方法にある。

【化4】



【0006】以下本発明について詳細に説明する。本発明において、射出成形品の素材としては用途等の関係からポリカーボネート（PC）及びPCを50%以上含むアロイ、ポリメチルメタクリレート（PMMA）が適している。ポリカーボネートは重量平均分子量10万以下の一般に使用されているもので、軟化温度は高いが、軟化温度に達すると、急速に溶融粘度が低下する関係上射出成形用素材に適している。ポリメチルメタクリレートは一般的な射出成形グレードを使用できる。しかし本発明の目的を達成することが出来るものであれば、いずれの熱可塑性樹脂であっても制限するものではない。なお、特にポリカーボネートを採用した理由は、前述のように耐衝撃性、耐燃性、引張強さ及びクリープ特性に優れていること、更には荷重の大小により熱変形温度が大幅に変化しない点、また、低温特性もよく、透明性、耐候性も優れている等の特性からである。すなわち、ポリカーボネートは透明かつ軽量であり、機械的性質に優れ、易加工性であることから使用するものである。また、ポリメチルメタクリレートも透明性、対候性に優れている。

【0007】次に、本発明の特徴は、耐擦傷性賦与材として、前記の式Iの構造を有するエポキシアクリレート樹脂をアクリル化合物全体の10~60重量%含有するアクリル組成物からなる硬化フィルム或いはシートを使用したことにある。このアクリル組成物も透明性を有しており、透明性に優れたPC、PMMAと組み合わせることにより、グレージング、看板等への利用が期待される。なお、エポキシアクリレート樹脂以外のアクリル化合物としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンリ（メタ）アクリレート、ベンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレ

ト、ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート等の3種以上の脂肪族多価アルコールのポリ（メタ）アクリレート類など揚げられる。溶剤としては、メチルエチルケトン、酢酸エチル、エチルセロソルブアセテート等を用いる。フィルム或いはシートを形成するには、前記式Iの構造を有するエポキシアクリレート樹脂10~60重量%、残部がエポキシアクリレート以外のアクリル化合物からなるアクリル組成物に溶剤3~90重量%を配合して組成物溶液とする。この場合、これら溶剤の濃度は、膜を形成し易いよう適宜選定すれば良い。この組成物溶液を、ガラス板或いはプラスチック板上に塗布して、紫外線、ないし電子線照射して硬化処理を行った後、フィルム状或いはシート状の硬化膜を引き剥がして使用する。または、熱可塑性樹脂、例えばポリカーボネート或いはポリメチルメタクリレートから成るフィルム或いはシート上に前述組成物溶液を塗布して、同様に硬化処理することによって、表面をハードコート処理した、樹脂のフィルム或いはシートを製造し、これを本発明に適用するものである。

【0008】そこで、本発明製品を製造する第1の方法は、図1に示すように、前述方法で製造されたフィルム状或いはシート状の硬化膜1を予め金型2のキャビティに接着し、熱可塑性樹脂、例えばポリカーボネート3を射出成形機よりノズル4を介して金型2のキャビティ内に射出して、該硬化膜1をポリカーボネート3と一緒に接合させるものである。さらに、本発明製品を製造する第2の方法は、図2に示すように、射出成形品と接着性のある第3のフィルム或いはシートである熱可塑性樹脂、例えばポリカーボネートから成るフィルム或いはシート5上に前述の硬化膜6を形成してハードコート処理したフィルム或いはシート7を予め金型2のキャビティ内に

5

接着し、別に熱可塑性樹脂、例えばポリカーボネート3を金型2のキャビティ内に射出してハードコート処理したフィルム或いはシート7をポリカーボネート3と一体接合せるものである。

【0009】

【実施例】実施例1

A : 前記の式Iの構造を有するエボキシアクリレート樹脂=35重量%

B : メチルエチルケトン=30重量%

C : DPHA (ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート)=35重量%

から成る混合物に、増感剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを(A+B)に対して3重量%添加した。これから成る混合組成物をガラス板上に塗布し、均一な膜を形成した後、乾燥し、紫外線照射にて硬化させ、ガラス板からフィルムを剥がし、20μ厚みのフィルムを得た。このフィルムを160×160×3(厚さ)の平板形状を有する金型内に貼り付け、ポリカーボネートを射出した。

ポリカーボネート : 三菱化成 バレックス7022

射出成形機 : 東芝機械IS-100E

入側(C₁) (C₂) (C₃) 出側(C₄)

射出成形条件 : シリンダー温度 230°C⇒260°C⇒280°C⇒280°C

射出圧力 : 1400kg/cm²

金型温度 : 70°C

成形サイクル : 射出 10秒、保压 3秒、冷却 20秒

フィルムとポリカーボネートの密着性 : ゴパン目テスト・JIS K-5400にて100/100。

表面の耐擦傷性 : スチールウールで擦っても、全く疵が付かなかった。

実施例2

100μ厚みのポリカーボネート製のフィルムの片面に上記実施例1の配合の混合液を塗布した後、同様の方法で硬化処理を行った。この処理したポリカーボネートフィルムを160×160×3(厚さ)の平板形状を有する金型内に貼り付け、ポリカーボネートを型内に射出し

6

た。

ポリカーボネート : 三菱化成 バレックス7022

射出成形機 : 東芝機械IS-100E

入側(C₁) (C₂) (C₃) 出側(C₄)

射出成形条件 : シリンダー温度 230°C⇒260°C⇒290°C⇒290°C

射出圧力 : 1500kg/cm²

金型温度 : 90°C

成形サイクル : 射出 10秒、保压 3秒、冷却 25秒

ハードコート材の密着性 : ゴパン目テスト・JIS K-5400にて100/100。

表面の耐擦傷性 : スチールウールで擦っても、全く疵が付かなかった。

【0010】

【発明の効果】以上述べたように、射出成形金型への接着という、製造ラインにおいて容易に適用が可能で、しかも、前述の硬化膜を複合化して成るポリカーボネート成形品は、その表面が高硬度で耐擦傷性が極めて優れかつ、耐候性に優れ、しかも、硬化膜とポリカーボネートとの密着性も極めて優れている。従って、プラスチック本来のもつ軽量かつ強靭、透明等の性質を保持した状態で、なお、表面特性に優れる成形品を安価に製造できので、自動車用部品等として実用上極めて有利である。

【0011】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る射出成形金型を示す図である。

【図2】予めハードコート処理したシートの断面図である。

30 【符号の説明】

1 硬化膜フィルム、シート、

2 金型、

3 ポリカーボネート(熱可塑性樹脂)、

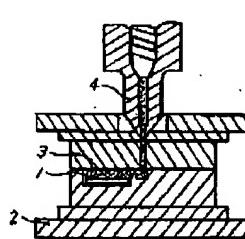
4 ノズル、

5 ポリカーボネート、

6 硬化膜、

7 ハードコート処理したシート。

【図1】



【図2】



【手続補正書】

【提出日】平成3年8月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

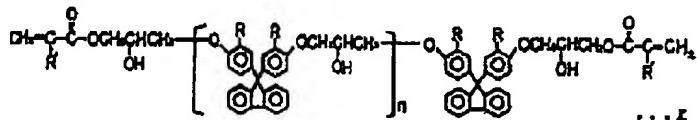
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 射出成形金型に接着して一体成形する方法において、式Iの構造を有するエポキシアクリレート樹脂（但し、RはH又は低級アルキル基を示し、R'は*



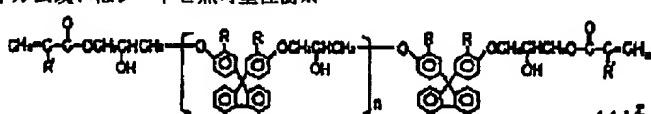
【請求項2】 射出成形金型に接着して一体成形する方法において、式Iの構造を有するエポキシアクリレート樹脂（但し、RはH又は低級アルキル基を示し、R'はH又はCH₃を示す。n=0~20の整数である。）をアクリル化合物全体の10~60重量%含有するアクリル組成物からなる硬化フィルム或いはシートを熱可塑性樹脂

*H又はCH₃を示す。n=0~20の整数である。）をアクリル化合物全体の10~60重量%含有するアクリル組成物からなる硬化フィルム或いはシートを予め金型に装着した後、熱可塑性樹脂を金型内に射出して、熱可塑性樹脂を該硬化フィルム或いはシートと一体化することを特徴とする耐擦傷性に優れた合成樹脂成形品の製造方法。

【化1】

※脂のフィルム或いはシート上に形成したものをおも金型に装着した後、別に熱可塑性樹脂を金型内に射出して、両者を一体化することを特徴とする耐擦傷性に優れた合成樹脂成形品の製造方法。

【化2】



【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

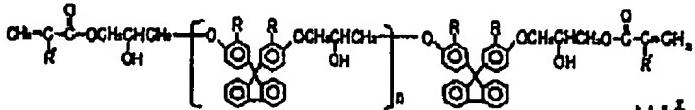
【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】上述した問題点を解決し、その目的を達成するために、本発明の要旨とするところは、（1）射出成形金型に接着して一体成形する方法において、式Iの構造を有するエポキシアクリレート★

★樹脂（但し、RはH又は低級アルキル基を示し、R'はH又はCH₃を示す。n=0~20の整数である。）をアクリル化合物全体の10~60重量%含有するアクリル組成物からなる硬化フィルム或いはシートを予め金型に装着した後、熱可塑性樹脂を金型内に射出して、熱可塑性樹脂を該硬化フィルム或いはシートと一体化することを特徴とする耐擦傷性に優れた合成樹脂成形品の製造方法。

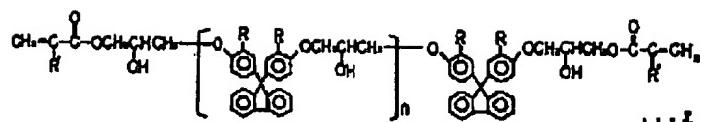
【化3】



（2）射出成形金型に接着して一体成形する方法において、式Iの構造を有するエポキシアクリレート樹脂（但し、RはH又は低級アルキル基を示し、R'はH又はCH₃を示す。n=0~20の整数である。）をアクリル化合物全体の10~60重量%含有するアクリル組成物からなる硬化フィルム或いはシートを熱可塑性樹脂のフ

ィルム或いはシート上に形成したものをおも金型に装着した後、別に熱可塑性樹脂を金型内に射出して、両者を一体化することを特徴とする耐擦傷性に優れた合成樹脂成形品の製造方法にある。

【化4】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
 // B 32 B 27/30 A 8115-4F

(72) 発明者 寺本 武郎
 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日
 本製錬株式会社第1技術研究所内